

## HPLC 多指标成分定量结合化学计量学评价不同产地水红花子质量

姜若梅<sup>1</sup>, 朱琳<sup>1</sup>, 王晓波<sup>2</sup>, 杨丽<sup>1\*</sup>

1. 河南中医药大学第三附属医院, 河南 郑州 450008

2. 河南中医药大学, 河南 郑州 450046

**摘要:** **目的** 建立水红花子中多指标成分定量, 结合化学计量学评价不同产地水红花子的质量。 **方法** 采用 HPLC 法测定水红花子中原儿茶酸、儿茶素、异荭草素、荭草素、花旗松素、木犀草素、槲皮素、山柰酚、圣草酚、白桦脂酸和  $\beta$ -谷甾醇, 并检测醇溶性浸出物、总灰分和酸不溶性灰分, 采用主成分分析、因子分析、正交偏最小二乘法-判别分析、熵权-TOPSIS 对检测结果分析。 **结果** 18 批水红花子样品自动聚为 3 类, 呈现地域性分布。儿茶素、花旗松素、原儿茶酸、槲皮素、山柰酚、 $\beta$ -谷甾醇和异荭草素 7 个成分可作为引起不同产地水红花子之间质量差异的主要变量, 是质量差异标志物。黑龙江、辽宁和吉林产地的水红花子整体质量较好, 其中辽宁西丰县的样品质量最优, 广西和四川产的水红花子质量较差。 **结论** 所建立的多组分定量和化学计量学控制模式简单、易推广, 可用于水红花子的内在质量评价。

**关键词:** 水红花子; 高效液相色谱; 主成分分析; 因子分析; 正交偏最小二乘法-判别分析; 熵权-TOPSIS; 儿茶素; 花旗松素; 原儿茶酸; 异荭草素

中图分类号: R286.02

文献标志码: A

文章编号: 1674-5515(2025)04-0889-08

DOI: 10.7501/j.issn.1674-5515.2025.04.009

## Quality evaluation of *Polygoni Orientalis Fructus* from different areas by HPLC multi-index component quantification combined with chemometrics

JIANG Ruomei<sup>1</sup>, ZHU Lin<sup>1</sup>, WANG Xiaobo<sup>2</sup>, YANG Li<sup>1</sup>

1. Third Affiliated Hospital of Henan University of Chinese Medicine, Zhengzhou 450008, China

2. Henan University of Chinese Medicine, Zhengzhou 450046, China

**Abstract: Objective** To establish an HPLC multi-index component quantification method for *Polygoni Orientalis Fructus*, and to evaluate the quality of *Polygoni Orientalis Fructus* from different areas by chemometrics. **Methods** Simultaneous determination of protocatechuic acid, catechin, isoorientin, orientin, taxifolin, luteolin, quercetin, kaempferol, eriodictyol, betulinic acid, and  $\beta$ -sitosterol in *Polygoni Orientalis Fructus* were carried on by HPLC method. Alcohol-soluble extractive, total ash, and acid-insoluble ash were also detected. PCA, FA, OPLS-DA, and EW-TOPSIS methods were used to analyze the results. **Results** 18 Batches of *Polygoni Orientalis Fructus* samples were automatically clustered into 3 categories, showing a regional distribution. Seven components, including catechins, taxifolin, protocatechuic acid, quercetin, kaempferol,  $\beta$ -sitosterol, and isoorientin, could serve as the main variables causing quality differences in *Polygoni Orientalis Fructus* from different areas and were indicators of quality differences. The overall quality of samples from Heilongjiang, Liaoning, and Jilin Province production areas were good, with the sample quality from Xifeng County, Liaoning Province being the best, while the samples from Guangxi and Sichuan Province had poor quality. **Conclusion** The multi-index component quantification method and chemometric control mode established is simple and easy to generalize, and can be used for the internal quality evaluation for *Polygoni Orientalis Fructus*.

**Key words:** *Polygoni Orientalis Fructus*; HPLC; PCA; FA; OPLS-DA; EW-TOPSIS; catechins; taxifolin; protocatechuic acid; isoorientin

水红花子为蓼科植物红蓼 *Polygonum orientale* 河北、山东、四川等省, 野生于溪边、路旁、河岸、  
L. 的干燥成熟果实<sup>[1]</sup>, 主产于黑龙江、辽宁、吉林、 草地、山坡等处, 也有栽培<sup>[2]</sup>, 所含主要化学成分

收稿日期: 2024-12-16

基金项目: 河南省高等学校重点科研指导计划项目 (20B550007)

作者简介: 姜若梅 (1990—), 女, 主管中药师, 本科, 研究方向为药物质量评价、医院药学。E-mail: evzxp@163.com

\*通信作者: 杨丽 (1985—), 女, 副主任药师, 本科, 研究方向为中药学。

有黄酮类、酚酸类、萜类、甾醇类、鞣质、挥发油、脂肪油等<sup>[3-5]</sup>。水红花子具有散血消癥、消积止痛、利尿消肿的功效，主要用于治疗癥瘕痞块、癭瘤、食积不消、胃脘胀痛、水肿腹水等<sup>[6-7]</sup>。现代研究表明水红花子具有抗肿瘤、免疫抑制、抗氧化、消积止痛、抗肝纤维化等作用<sup>[8-10]</sup>。水红花子收载于《中国药典》2020 年版一部，包括花旗松素测定、总灰分等质控项目<sup>[11]</sup>。化学计量学最常用的分析方法为主成分分析 (PCA)、正交偏最小二乘法 - 判别分析 (OPLS-DA) 和因子分析 (FA)，通过将多变量数据浓缩成较少的主成分，结果直观科学，越来越多地用于评价中药质量<sup>[12]</sup>。熵权-TOPSIS (EW-TOPSIS) 法统筹考虑各评价指标的重要程度，评价结果客观科学，与实际情况符合程度更高<sup>[13-14]</sup>。杨涵等<sup>[8]</sup>通过网络药理学和分子对接技术探讨了水红花子治疗肝硬化的作用机制，发现其所含成分  $\beta$ -谷甾醇、山柰酚、儿茶素、圣草酚、槲皮素具有保肝功能；张紫嫣等<sup>[15]</sup>通过对不同药用部位红蓼对肝癌细胞的增殖抑制作用考察，得出槲皮素、山柰酚为红蓼各药用部位发挥抗肝癌的物质基础；胡琪琪等<sup>[16]</sup>通过对苳草抗肿瘤活性提取物质量标志物的初步研究最终确定没食子酸、异苳草苷、苳草苷、牡荆素、木犀草苷和槲皮苷作为具有抗肿瘤活性的苳草醋酸乙酯提取物中的潜在质量标志物，为主要抗肿瘤活性成分；白桦脂酸对于黑色素瘤细胞具有极强的选择性细胞毒性，对胶质母细胞瘤、神经母细胞瘤、结肠癌、乳腺癌、肺癌、肝癌等均有抑制作用，可阻断肿瘤细胞的细胞周期<sup>[17]</sup>。因此本研究采用 HPLC 法对水红花子中原儿茶酸、儿茶素、异苳草素、苳草素、花旗松素、木犀草素、槲皮素、山柰酚、圣草酚、白桦脂酸、 $\beta$ -谷甾醇进行测定，综合利用化学计量学、EW-TOPSIS 法对测定数据进行分析，挖掘质量差异标志物，评价不同产地的水红花子的质量，旨为水红花子的质量评价提供参考。

### 1 仪器与材料

Mettler AE240 型分析天平 (瑞士梅特勒 - 托利多公司); Waters 2695-2489 型高效液相色谱仪 (美国 Waters 公司)。槲皮素 (批号 100081-202411, 质量分数 98.7%)、花旗松素 (批号 111816-202403, 质量分数 98.2%)、原儿茶酸 (批号 110809-202207, 质量分数 97.5%)、山柰酚 (批号 110861-202214, 质量分数 97.4%)、儿茶素 (批号 110877-202306, 质量分数 96.6%)、木犀草素 (批号 111520-202107,

质量分数 96.3%) 和  $\beta$ -谷甾醇 (批号 110851-201909, 质量分数 92.7%) 对照品购自中国食品药品检定研究院; 异苳草素 (批号 PRF9060801, 质量分数 99.3%)、苳草素 (批号 PRF9070641, 质量分数 99.7%)、圣草酚 (批号 PRF10032103, 质量分数 99.6%) 和白桦脂酸 (批号 PRF24101024, 质量分数 99.5%) 对照品购自成都普瑞法科技开发有限公司; 色谱纯乙腈、磷酸分别购自德国 Merck 公司、美国 Tedia 公司, 其余试剂为分析纯。

水红花子经河南中医药大学第三附属医院杨丽副主任药师按《中国药典》2020 年版一部水红花子项下质量标准鉴定为蓼科植物红蓼 *Polygonum orientale* L. 的干燥成熟果实, 系正品, 信息见表 1。

表 1 水红花子采集信息

Table 1 Collection information of *Polygoni Orientalis Fructus*

编号	产地	采收时间	编号	产地	采收时间
S1	河北兴隆县	2023-09	S10	四川平武县	2023-10
S2	河北磁县	2023-09	S11	四川通江县	2023-09
S3	河南鲁山县	2023-10	S12	四川稻城县	2023-09
S4	河南西峡县	2023-09	S13	黑龙江林口县	2023-10
S5	山东东平县	2023-10	S14	黑龙江兰西县	2023-10
S6	山东微山县	2023-10	S15	辽宁台安县	2023-10
S7	山东蒙阴县	2023-09	S16	辽宁西丰县	2023-09
S8	广西藤县	2023-09	S17	吉林通榆县	2023-09
S9	广西隆林县	2023-10	S18	吉林安图县	2023-09

## 2 方法与结果

### 2.1 对照品溶液的制备

精密称取原儿茶酸、儿茶素、异苳草素、苳草素、花旗松素、木犀草素、槲皮素、山柰酚、圣草酚、白桦脂酸、 $\beta$ -谷甾醇对照品适量, 用 70% 甲醇溶解, 制成含原儿茶酸、儿茶素、异苳草素、苳草素、花旗松素、木犀草素、槲皮素、山柰酚、圣草酚、白桦脂酸、 $\beta$ -谷甾醇 0.278、0.730、0.232、0.176、0.210、0.028、0.110、0.076、0.042、0.068、0.134 mg/mL 的混合贮备液。精密吸取混合贮备液, 用 70% 甲醇稀释成混合对照品溶液, 其中含原儿茶酸、儿茶素、异苳草素、苳草素、花旗松素、木犀草素、槲皮素、山柰酚、圣草酚、白桦脂酸、 $\beta$ -谷甾醇 13.9、36.5、11.6、8.8、10.5、1.4、5.5、3.8、2.1、3.4、6.7  $\mu$ g/mL。

### 2.2 供试品溶液的制备

取水红花子粉末 (过 3 号筛) 约 1.0 g, 精密称定, 精密加 70% 甲醇 25 mL, 称定质量, 加热回流

60 min, 放冷, 补足损失质量, 摇匀, 滤过, 取续滤液, 即得。

### 2.3 色谱条件

采用 Inertisil ODS-3 色谱柱 (250 mm×4.6 mm, 5 μm); 乙腈-0.1%磷酸为流动相, 梯度洗脱 (0~10 min, 8.0%乙腈; 10~21 min, 8.0%→15.0%乙腈; 21~49 min, 15.0%→52.0%乙腈; 49~58 min, 52.0%→86.0%乙腈; 58~65 min, 86.0%→8.0%乙腈); 测定波长: 260 nm (0~49 min 检测原儿茶酸、儿茶素、异荭草素、荭草素、花旗松素、木犀草素、槲皮素、山柰酚和圣草酚)、210 nm (49~65 min 检测白桦脂酸和 β-谷甾醇); 体积流量 1.0 mL/min; 柱温 30 °C; 进样量 10 μL。

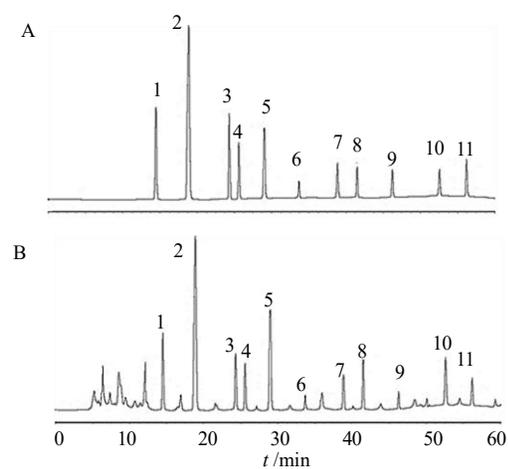
### 2.4 专属性试验

精密量取混合对照品溶液和水红花子供试品溶液, 进样检测, 记录色谱峰, 结果 11 个目标成分分离效果均较好, 供试品与对照品中的目标成分的出现顺序、保留时间一致, 见图 1。

### 2.5 线性范围、回归方程和相关系数

分别精密量取混合对照品贮备液 0.1、0.2、0.5、1.0、2.0、5.0 mL, 分别用 70%甲醇稀释于 20 mL 量瓶, 混匀, 得到 6 个混合对照品溶液, 分别吸取各

10 μL 进样, 记录色谱曲线。以质量浓度为横轴, 峰面积为纵轴进行线性回归, 得 11 个目标成分的线性参数, 见表 2。



1-原儿茶酸, 2-儿茶素, 3-异荭草素, 4-荭草素, 5-花旗松素, 6-木犀草素, 7-槲皮素, 8-山柰酚, 9-圣草酚, 10-白桦脂酸, 11-β-谷甾醇。

1-protocatechuic acid, 2-catechin, 3-isoorientin, 4-orientin, 5-taxifolin, 6-luteolin, 7-quercetin, 8-kaempferol, 9-eriodictyol, 10-betulinic acid, 11-β-sitosterol.

图 1 混合对照品 (A) 和水红花子 (B) 的 HPLC 色谱图

Fig. 1 HPLC chromatograms of the mixed reference substances (A) and *Polygoni Orientalis Fructus* (B)

表 2 11 种成分线性范围、回归方程和相关系数

Table 2 Linear ranges, equation, and correlation coefficient of 11 components

成分	回归方程	<i>r</i>	线性范围/(μg·mL <sup>-1</sup> )
原儿茶酸	$Y=4.8396 \times 10^6 X - 653.1$	0.9997	1.39~69.50
儿茶素	$Y=4.5129 \times 10^6 X - 1857.9$	0.9993	3.65~182.50
异荭草素	$Y=5.1023 \times 10^6 X + 484.2$	0.9995	1.16~58.00
荭草素	$Y=3.5137 \times 10^6 X + 943.5$	0.9998	0.88~44.00
花旗松素	$Y=4.3841 \times 10^6 X + 2022.8$	0.9999	1.05~52.50
木犀草素	$Y=6.1975 \times 10^5 X - 1125.4$	0.9994	0.14~7.00
槲皮素	$Y=2.1398 \times 10^6 X + 719.2$	0.9992	0.55~27.50
山柰酚	$Y=2.5026 \times 10^6 X + 675.7$	0.9999	0.38~19.00
圣草酚	$Y=1.3576 \times 10^6 X + 1338.3$	0.9997	0.21~10.50
白桦脂酸	$Y=1.9143 \times 10^6 X - 520.4$	0.9992	0.34~17.00
β-谷甾醇	$Y=2.8039 \times 10^6 X + 961.8$	0.9996	0.67~33.50

### 2.6 精密度试验

取水红花子 (编号 S1) 供试品溶液, 连续进样 6 次, 记录峰面积, 计算原儿茶酸、儿茶素、异荭草素、荭草素、花旗松素、木犀草素、槲皮素、山柰酚、圣草酚、白桦脂酸、β-谷甾醇峰面积的 RSD

值, 依次为 1.04%、0.98%、1.08%、1.19%、1.15%、1.69%、1.22%、1.37%、1.54%、1.42%、1.24%。

### 2.7 稳定性试验

取水红花子 (编号 S1) 供试品溶液, 分别放置 0、4、8、12、16、20、24 h 进样检测, 记录峰面积,

计算原儿茶酸、儿茶素、异荭草素、荭草素、花旗松素、木犀草素、槲皮素、山柰酚、圣草酚、白桦脂酸、β-谷甾醇峰面积的 RSD 值, 依次为 1.37%、1.26%、1.35%、1.49%、1.43%、1.82%、1.62%、1.67%、1.79%、1.75%、1.58%, 提示供试品溶液具有 24 h 的稳定性。

### 2.8 重复性试验

取水红花子(编号 S1), 平行制备 6 份供试品溶液, 进样检测, 记录峰面积, 计算原儿茶酸、儿茶素、异荭草素、荭草素、花旗松素、木犀草素、槲皮素、山柰酚、圣草酚、白桦脂酸、β-谷甾醇的质量分数, 其 RSD 值依次为 1.57%、1.43%、1.54%、1.74%、1.63%、1.96%、1.82%、1.88%、1.91%、1.90%、1.77%。

### 2.9 回收率试验

取水红花子(编号 S1) 9 份, 每份约 0.5 g, 精密称定, 分别加入混合对照品溶液(含原儿茶酸、

儿茶素、异荭草素、荭草素、花旗松素、木犀草素、槲皮素、山柰酚、圣草酚、白桦脂酸、β-谷甾醇分别为 0.181、0.485、0.157、0.112、0.139、0.017、0.054、0.039、0.023、0.036、0.067 mg/mL) 0.8、1.0、1.2 mL, 各 3 份, 制成供试品溶液, 进样测定, 计算得 11 个成分的平均回收率分别为 97.87%、100.13%、99.30%、97.81%、97.83%、96.88%、98.07%、96.91%、97.64%、97.74%、99.07%, RSD 值分别为 1.36%、0.85%、1.38%、1.46%、1.29%、1.47%、1.66%、1.14%、1.82%、1.32%、1.20%。

### 2.10 样品测定

精密称取 18 批水红花子(编号 S1~S18) 各 1.0 g, 每批平行 3 份, 分别制成供试品溶液, 进样测定, 采用外标法计算原儿茶酸、儿茶素、异荭草素、荭草素、花旗松素、木犀草素、槲皮素、山柰酚、圣草酚、白桦脂酸、β-谷甾醇的质量分数, 结果见表 3。

表 3 水红花子中原儿茶酸、儿茶素、异荭草素、荭草素、花旗松素、木犀草素、槲皮素、山柰酚、圣草酚、白桦脂酸、β-谷甾醇的测定结果 (n = 3)

Table 3 Determination of protocatechuic acid, catechin, isoorientin, orientin, taxifolin, luteolin, quercetin, kaempferol, eriodictyol, betulinic acid, and β-sitosterol in *Polygoni Orientalis Fructus* (n = 3)

成分	质量分数/(mg·g <sup>-1</sup> )																	
	S1	S2	S3	S4	S5	S6	S7	S8	S9	S10	S11	S12	S13	S14	S15	S16	S17	S18
1	0.357	0.383	0.362	0.405	0.417	0.411	0.383	0.438	0.507	0.493	0.534	0.519	0.304	0.321	0.295	0.276	0.346	0.357
2	0.983	0.905	1.022	1.004	0.970	1.064	0.999	0.848	0.808	0.845	0.783	0.766	1.183	1.236	1.260	1.285	1.219	1.085
3	0.315	0.290	0.327	0.322	0.311	0.334	0.320	0.272	0.259	0.271	0.251	0.246	0.379	0.396	0.404	0.412	0.398	0.354
4	0.231	0.213	0.240	0.236	0.228	0.252	0.235	0.199	0.190	0.199	0.184	0.180	0.278	0.290	0.296	0.302	0.294	0.263
5	0.284	0.302	0.313	0.376	0.337	0.358	0.387	0.241	0.220	0.229	0.181	0.200	0.491	0.509	0.473	0.529	0.464	0.416
6	0.032	0.030	0.021	0.025	0.028	0.024	0.022	0.024	0.018	0.021	0.017	0.019	0.036	0.038	0.040	0.045	0.041	0.044
7	0.107	0.123	0.134	0.122	0.132	0.134	0.116	0.088	0.076	0.075	0.083	0.063	0.117	0.090	0.125	0.104	0.079	0.124
8	0.081	0.104	0.113	0.093	0.100	0.097	0.084	0.078	0.066	0.071	0.051	0.046	0.075	0.090	0.063	0.078	0.071	0.079
9	0.047	0.043	0.048	0.045	0.046	0.048	0.042	0.038	0.040	0.041	0.039	0.037	0.059	0.062	0.058	0.064	0.071	0.067
10	0.069	0.075	0.071	0.082	0.077	0.079	0.088	0.051	0.063	0.070	0.065	0.060	0.088	0.110	0.093	0.107	0.099	0.096
11	0.126	0.159	0.137	0.144	0.150	0.134	0.126	0.109	0.167	0.122	0.115	0.110	0.105	0.099	0.093	0.086	0.091	0.097

1-原儿茶酸, 2-儿茶素, 3-异荭草素, 4-荭草素, 5-花旗松素, 6-木犀草素, 7-槲皮素, 8-山柰酚, 9-圣草酚, 10-白桦脂酸, 11-β-谷甾醇。

1-protocatechuic acid, 2-catechin, 3-isoorientin, 4-orientin, 5-taxifolin, 6-luteolin, 7-quercetin, 8-kaempferol, 9-eriodictyol, 10-betulinic acid, 11-β-sitosterol.

### 2.11 醇溶性浸出物、总灰分和酸不溶性灰分检测

取水红花子(S1~S18) 粉末(过 3 号筛), 依据《中国药典》2020 年版通则 2201 浸出物测定法检测醇溶性浸出物<sup>[18]</sup>, 并依据《中国药典》2020 年版通则 2302 灰分测定法检测总灰分和酸不溶性灰

分<sup>[19]</sup>, 结果见表 4。可见各水红花子样品中总灰分出现个别批次不符合水红花子质量标准的情况, 同时醇溶性浸出物和酸不溶性灰分的批间差异出现较大, 这可能与水红花子采集地域广、生长环境差异大相关。

表 4 水红花子中醇溶性浸出物、总灰分和酸不溶性灰分测定结果 ( $n = 2$ )Table 4 Results of alcohol-soluble extractive, total ash, and acid-insoluble ash in *Polygoni Orientalis Fructus* ( $n = 2$ )

编号	醇溶性浸出物/%	总灰分/%	酸不溶性灰分/%
S1	9.6	3.7	0.6
S2	10.1	3.5	0.8
S3	8.4	3.9	0.7
S4	7.8	3.4	0.5
S5	10.5	2.8	0.8
S6	7.2	3.7	0.8
S7	6.8	3.5	0.9
S8	5.1	5.3	1.2
S9	5.5	5.4	1.4
S10	5.2	4.8	1.1
S11	5.9	4.9	1.3
S12	5.8	5.1	0.9
S13	11.6	2.0	0.5
S14	10.4	2.3	0.3
S15	13.8	2.1	0.4
S16	11.3	2.2	0.2
S17	15.9	3.0	0.5
S18	16.7	3.1	0.8

## 2.12 化学计量学分析

**2.12.1 主成分分析(PCA)** PCA 具有很强的客观性和全面性,在维持原有多指标信息特征的前提下采用降维思想将所有数据信息转化成少数几个主成分,有效地将中药特征纳入到质量分析的依据中,使中药的分类和评价更准确、全面。这几个主成分相互独立,但代表性强,同时主成分又是数个成分的综合体,体现了中药药效由多成分协同奏效的特点。将测定的各成分的质量分数、醇溶性浸出物、总灰分和酸不溶性灰分检测结果作为输入量,以累积方差贡献率大于 85% 为标准,进行 PCA。结果提取出 2 个特征值  $>1$  的主成分(10.214、2.088),这 2 个主成分的累积方差贡献率为 87.874%,即原儿茶酸等 14 个指标的近 88% 的原有数据信息由这 2 个主成分解释,方差贡献率分别为 72.958%、14.916%,同时第一主成分在原儿茶酸、儿茶素、异荭草素、荭草素、花旗松素、木犀草素、圣草酚、白桦脂酸、醇溶性浸出物、总灰分和酸不溶性灰分上有较大的载荷绝对值,主要反映这 11 个输入量的信息<sup>[19]</sup>,第二主成分主要反映了槲皮素、山柰酚

和  $\beta$ -谷甾醇的信息(表 5),同时也表明中药材药效由多成分协同作用。采用 SIMCA 14.1 软件生成 PCA 得分图,18 批样品的区分较明显,自动聚为 3 类,相邻产区的样品聚为一类,其中河北、河南和山东产地的样品集中为一类(S1~S7),第 2 类来自于广西和四川(S8~S12),黑龙江、辽宁和吉林集中于第 3 类(S13~S18),呈现地域性分布,见图 2。

表 5 成分矩阵表

Table 5 Composition matrix table

指标	因子载荷		成分得分系数	
	主成分 1	主成分 2	主成分 1	主成分 2
原儿茶酸	-0.937	-0.179	-0.092	-0.086
儿茶素	0.981	-0.006	0.096	-0.003
异荭草素	0.985	-0.030	0.096	-0.014
荭草素	0.984	-0.022	0.096	-0.010
花旗松素	0.970	0.018	0.095	0.009
木犀草素	0.917	-0.186	0.090	-0.089
槲皮素	0.426	0.801	0.042	0.384
山柰酚	0.249	0.896	0.024	0.429
圣草酚	0.922	-0.219	0.090	-0.105
白桦脂酸	0.915	-0.079	0.090	-0.038
$\beta$ -谷甾醇	-0.584	0.691	-0.057	0.331
醇溶性浸出物	0.840	-0.091	0.082	-0.044
总灰分	-0.938	-0.171	-0.092	-0.082
酸不溶性灰分	-0.892	-0.078	-0.087	-0.038

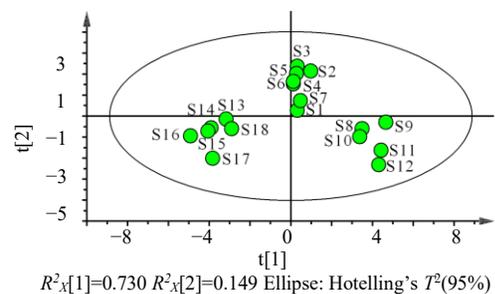


图 2 水红花子 PCA 得分图

Fig. 2 PCA scores plots of *Polygoni Orientalis Fructus*

**2.12.2 因子分析** 因子分析法根据指标相关性的大小把变量分组,在多个指标中提取出少量的不相关指标,再以主成分方差贡献率与对应的累积方差贡献率的比值为权重,计算出综合得分<sup>[20]</sup>。因水红花子中 11 个指标的质量分数、醇溶性浸出物、总灰分和酸不溶性灰分测定数据量纲不统一,需要将数据进行标准化处理,按照公式  $Y_{ij} = (X_{ij} - \bar{X}_j) / SD_j$  (其中  $X_{ij}$  为各输入量提测数据,  $\bar{X}_j$  为各输入量的平均

质量分数,  $SD_j$  为各输入量的标准差) 对测定数据进行标准化处理。再结合 PCA 分析得到的特征值、方差贡献率、累积方差贡献率和成分得分系数值, 按公式  $F_{i1} = -Y_{i1} \times D_1 + Y_{i2} \times D_2 + \dots + Y_{ij} \times D_j$  (其中  $Y_{ij}$  为标准化处理数据,  $D_j$  为各输入量在 2 个主成分上的成分得分系数) 分别计算 2 个主成分得分。再以 2 个主成分方差贡献率与对应的累积方差贡献率的比值为相对权重 ( $W_j$ ), 按公式  $F_i = F_{i1} \times W_{j1} + F_{i2} \times W_{j2}$  计算 18 批水红花子的主成分综合得分, 见表 6。结果显示产地为辽宁西丰县的 S16 样品综合得分最高, 表明其质量最优。

表 6 水红花子主成分得分和排序

Table 6 Principal component scores and ranking of *Polygoni Orientalis Fructus*

编号	$F_{i1}$	$F_{i2}$	$F_i$	排序
S1	-0.088	0.198	-0.039	13
S2	-0.296	1.485	0.007	11
S3	-0.101	1.638	0.195	7
S4	-0.038	1.049	0.147	10
S5	-0.083	1.404	0.170	8
S6	-0.034	1.130	0.164	9
S7	-0.148	0.517	-0.035	12
S8	-1.084	-0.422	-0.971	14
S9	-1.455	-0.202	-1.242	16
S10	-1.061	-0.682	-0.997	15
S11	-1.377	-1.130	-1.335	17
S12	-1.342	-1.590	-1.384	18
S13	0.997	-0.107	0.809	4
S14	1.225	-0.391	0.950	3
S15	1.274	-0.492	0.974	2
S16	1.544	-0.653	1.171	1
S17	1.194	-1.403	0.753	5
S18	0.909	-0.409	0.685	6

**2.12.3 正交偏最小二乘法 - 判别分析 (OPLS-DA)** 为寻找引起不同批次水红花子质量差异的变量, 在 PCA 基础上继续运行 OPLS-DA, 得 OPLS-DA 得分图 (图 3)。模型累积解释能力参数  $R^2_X = 0.926$ ,  $R^2_Y = 0.856$ , 大于 0.5, 表明此模型的稳定性良好, 预测能力参数  $Q^2 = 0.804$ , 大于 0.5, 表明此模型的预测性均良好<sup>[21]</sup>。为验证所建 OPLS-DA 模型的拟合性, 对模型进行 200 次置换检验进行内部验证 (图 4), 结果斜率在 0 点以上, 且  $Q^2$  的回归线与 Y 轴的相交点为负值, 说明所建立的 OPLS-DA 模型未出现过拟合。利用变量重要性投影 (VIP)

筛选质量差异成分 (图 5), 结果  $VIP > 1$  的有 7 个成分: 儿茶素、花旗松素、原儿茶酸、槲皮素、山柰酚、 $\beta$ -谷甾醇和异荭草素,  $VIP$  值分别为 1.818 0、1.458 3、1.263 7、1.164 7、1.084 7、1.068 3、1.040 2, 这 7 个成分可作为引起不同产地水红花子之间质量差异的主要变量<sup>[21]</sup>, 是质量差异标志物, 建议将这 7 个成分纳入质量监控中, 加以重视。

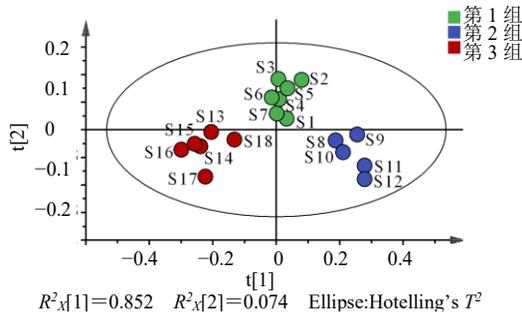


图 3 水红花子 OPLS-DA 模型得分

Fig. 3 Score of OPLS-DA model of *Polygoni Orientalis Fructus*

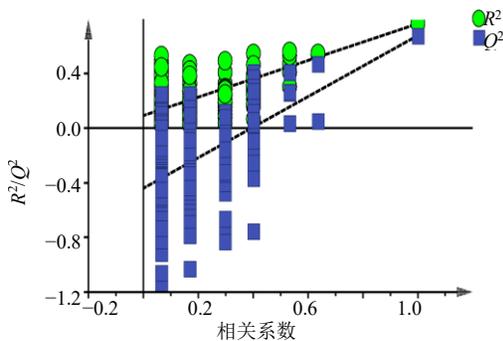
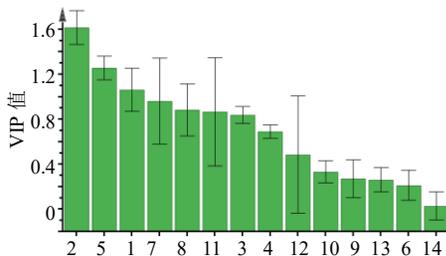


图 4 OPLS-DA 置换检测结果

Fig. 4 OPLS-DA replacement detection results



1-原儿茶酸, 2-儿茶素, 3-异荭草素, 4-荭草素, 5-花旗松素, 6-木犀草素, 7-槲皮素, 8-山柰酚, 9-圣草酚, 10-白桦脂酸, 11- $\beta$ -谷甾醇, 12-醇溶性浸出物, 13-总灰分, 14-酸不溶性灰分。  
1-protocatechuic acid, 2-catechin, 3-isoorientin, 4-orientin, 5-taxifolin, 6-luteolin, 7-quercetin, 8-kaempferol, 9-eriodictyol, 10-betulinic acid, 11- $\beta$ -sitosterol, 12-alcohol-soluble extractive, 13-total ash, 14-acid-insoluble ash.

图 5 OPLS-DA 分析中各成分 VIP 图

Fig. 5 VIP plots of each component in the OPLS-DA analysis

### 2.13 EW-TOPSIS 分析

18 批水红花子中的原儿茶酸、儿茶素、异荭草素、荭草素、花旗松素、木犀草素、槲皮素、山柰酚、圣草酚、白桦脂酸、 $\beta$ -谷甾醇、醇溶性浸出物为越大越优型指标，总灰分和酸不溶性灰分为越小越优型指标，分别使用公式  $Y_{ij} = [X_{ij} - \min(x_j)] / [\max(x_j) - \min(x_j)]$  和  $Y_{ij} = [\max(x_j) - X_{ij}] / [\max(x_j) - \min(x_j)]$  对检测原始数据进行归一化处理<sup>[22]</sup>。以 OPLS-DA 分析中 14 个指标的 VIP 值作为各指标权重与归一化处理后数据相乘构建加权决策矩阵，确定最优方案 ( $Z^+$ ) 和最劣方案 ( $Z^-$ )，按公式  $D_i^+ = [\sum_{j=1}^n (Z_{ij} - Z_j^+)^2]^{1/2}$ 、 $D_i^- = [\sum_{j=1}^n (Z_{ij} - Z_j^-)^2]^{1/2}$ 、 $C_i = D_i^- / (D_i^+ + D_i^-)$  计算各评价指标到最优方案的距离 ( $D_i^+$ )、到最劣方案的距离 ( $D_i^-$ )，各评价指标的最优解的欧氏贴近度 ( $C_i$ ) (表 7)。其中  $0 \leq C_i \leq 1$ ， $C_i$  值越大，被评价样品品质越优，排名前 6 位水红花子为黑龙江、辽宁和吉林产地， $C_i$  值均高于 0.58，表明黑龙江、辽宁和吉林产地的水红花子整体质量较好，其次为山东、河南和河北产水红花子，广西和四川产水红花子位于排名后 5 位， $C_i$  在 0.269 2~0.354 2，表明广西和四川产的水红花子质量较差。

表 7 18 批水红花子品质排序

Table 7 Ranking of quality score of 18 batches of *Polygoni Orientalis Fructus*

编号	$D_i^+$	$D_i^-$	$C_i$	排序
S1	2.200 6	1.615 9	0.423 4	13
S2	2.192 1	1.984 9	0.475 2	12
S3	1.922 0	2.209 3	0.534 8	10
S4	1.779 3	2.119 4	0.543 6	8
S5	1.848 0	2.191 1	0.542 5	9
S6	1.663 0	2.297 4	0.580 1	7
S7	1.949 1	1.919 3	0.496 1	11
S8	2.852 4	1.167 2	0.290 4	17
S9	2.965 4	1.626 7	0.354 2	14
S10	2.857 6	1.328 4	0.317 3	15
S11	3.210 0	1.373 6	0.299 7	16
S12	3.372 9	1.242 3	0.269 2	18
S13	1.673 4	2.606 5	0.609 0	4
S14	1.665 6	2.781 1	0.625 4	1
S15	1.777 7	2.858 0	0.616 5	3
S16	1.847 9	2.996 2	0.618 5	2
S17	1.818 1	2.639 1	0.592 1	5
S18	1.708 0	2.364 8	0.580 6	6

### 3 讨论

在前期预试验中分别考察了用加热回流方式提取的不同提取溶剂 (50% 甲醇、70% 甲醇和 100% 甲醇) 和时间 (30、40、60 min)，综合提取的色谱信息全面性、目标成分响应值、杂质干扰等因素，发现 70% 甲醇加热回流提取 60 min 为水红花子供试品溶液制备的最佳处理方法。试验通过分析对照品溶液的紫外图谱，参考相关文献报道<sup>[7, 23]</sup>，决定采用波长切换法：260 nm 波长处检测原儿茶酸、儿茶素、异荭草素、荭草素、花旗松素、木犀草素、槲皮素、山柰酚和圣草酚，210 nm 波长处检测白桦脂酸和  $\beta$ -谷甾醇。

《中国药典》2020 年版一部以花旗松素为指标对水红花子进行了质量控制，不能反映药材的全面质量。本实验采用 HPLC 法对 7 个省 18 批水红花子中原儿茶酸、儿茶素、异荭草素、荭草素、花旗松素、木犀草素、槲皮素、山柰酚、圣草酚、白桦脂酸、 $\beta$ -谷甾醇进行测定，各目标成分的质量分数依次为 0.276~0.534、0.766~1.285、0.246~0.412、0.180~0.302、0.181~0.529、0.017~0.045、0.063~0.134、0.046~0.113、0.037~0.071、0.051~0.110、0.086~0.167 mg/g，较全面地控制了样品质量，但批次间质量分数差异均较大，尤其是花旗松素相差近 3 倍。依据《中国药典》2020 年版检测了 18 批水红花子中醇溶性浸出物、总灰分和酸不溶性灰分质量分数，批次间同样存在差异，其中总灰分出现个别批次不符合水红花子质量标准的情况 (不得过 5.0%)。为查找引起批次间质量差异的主要成分，采用化学计量学分析检测数据，结果 18 批不同产地水红花子呈明显的分类趋势，明显聚为 3 组，呈现一定的产区差异。OPLS-DA 提示引起水红花子产品质量差异的主要标志物为儿茶素、花旗松素、原儿茶酸、槲皮素、山柰酚、 $\beta$ -谷甾醇和异荭草素。FA 和 EW-TOPSIS 结果一致显示，黑龙江、辽宁和吉林产地的水红花子整体质量较好，其次为山东、河南和河北产地的水红花子。

本实验采用 HPLC 法结合 PCA、FA、OPLS-DA、EW-TOPSIS 同时评价了 18 批水红花子中原儿茶酸、儿茶素、异荭草素、荭草素、花旗松素、木犀草素、槲皮素、山柰酚、圣草酚、白桦脂酸、 $\beta$ -谷甾醇，所建立的多组分定量和化学计量学控制模式简单、易推广，可用于水红花子的内在质量评价，也为水红花子适宜产地的优选指明了方向。

**利益冲突** 所有作者均声明不存在利益冲突

**参考文献**

- [1] 陈虎彪, 赵中振. 中药原植物鉴定图典 [M]. 福州: 福建科学技术出版社, 2020: 497-498.
- [2] 杜小青. 水红花子的化学成分与生物活性研究 [D]. 武汉: 中南民族大学, 2010.
- [3] 边星, 夏林波, 邓仕任, 等. UPLC-Q-Orbitrap-MS 快速分析水红花子的化学成分 [J]. 药学研究, 2024, 43(3): 243-248.
- [4] 刘玉甜, 黎冠兰, 韩丽娟, 等. UPLC 法测定水红花子中花旗松素及槲皮素的含量 [J]. 云南中医药大学学报, 2024, 47(2): 72-75.
- [5] 吕俊海, 张海丰, 滕坤, 等. 水红花子化学成分及活性研究 [J]. 中国药物警戒, 2011, 8(12): 744-745.
- [6] 姚晓泉, 孙洁, 牛军强, 等. 水红花子的古代文献考证 [J]. 中国民族民间医药, 2021, 30(18): 67-70.
- [7] 栾永福, 汪冰, 解盈盈, 等. 炒水红花子质量标准研究 [J]. 海峡药学, 2022, 34(8): 21-26.
- [8] 杨涵, 崔银峰, 范忠义, 等. 基于网络药理学探讨水红花子抗肝硬化机制 [J]. 延边大学学报: 自然科学版, 2022, 48(2): 132-137.
- [9] 张海天, 马重阳, 叶倩伶, 等. 基于网络药理学和细胞验证探讨郁金-水红花子抗肝癌机制 [J]. 环球中医药, 2024, 17(8): 1545-1551.
- [10] 盛华刚. 水红花子的化学成分和药理作用研究进展 [J]. 化工时刊, 2013, 27(2): 44-46.
- [11] 中国药典 [S]. 一部. 2020: 85.
- [12] 孙立丽, 王萌, 任晓亮. 化学模式识别方法在中药质量控制研究中的应用进展 [J]. 中草药, 2017, 48(20): 4339-4345.
- [13] 徐齐利. TOPSIS 综合评价系统设计与实现 [J]. 信息与  
管理研究, 2020, 5(2/3): 70-81.
- [14] 朱卫东, 杜承勇, 吴勇, 等. 一种基于相关系数矩阵的 TOPSIS 决策方法 [J]. 数学的实践与认识, 2014, 44(4): 33-38.
- [15] 张紫嫣, 包永睿, 王帅, 等. 灰色关联度法研究红蓼抗肿瘤的药用部位研究 [J]. 世界科学技术—中医药现代化, 2019, 21(3): 419-423.
- [16] 胡琪琪, 曾锐, 杨晓, 等. 荛苳草抗肿瘤活性提取物质量标志物的初步研究 [J]. 中草药, 2020, 51(10): 2642-2650.
- [17] Zhang Y M, Ye S, Wang Y, *et al.* Discovery and optimization of betulinic acid derivatives as novel potent CD73 inhibitors [J]. *Bioorg Med Chem*, 2022, 59(2): 6670-6672.
- [18] 中国药典 [S]. 四部. 2020: 232, 234.
- [19] 许有诚, 赵庄, 卢日刚, 等. 主成分分析在中药质量分析及质量评价中的应用进展 [J]. 大众科技, 2021, 23(8): 37-41.
- [20] 熊旺平, 周娴, 杜建强, 等. 因子分析在中医方药量效关系研究中的应用 [J]. 中草药, 2014, 45(19): 2820-2823.
- [21] 田闵元, 刘梦, 韩子璇, 等. 基于 HPLC 指纹图谱和多成分含量测定结合化学计量学的蒙药山柰配方颗粒质量评价研究 [J]. 中南药学, 2024, 22(11): 2969-2975.
- [22] 曾昭君, 余欣彤, 邓成程, 等. 基于化学模式识别和熵权 TOPSIS 法分析木棉花不同部位的差异 [J]. 天然产物研究与开发, 2022, 34: 1557-1564.
- [23] 刘玉甜, 黎冠兰, 韩丽娟, 等. UPLC 法测定水红花子中花旗松素及槲皮素的含量 [J]. 云南中医药大学学报, 2024, 47(2): 72-75.

**【责任编辑 解学星】**